



① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 49-55591

⑬ 公開日 昭49.(1974) 5. 29

⑭ 特願昭 47-98647

⑯ 出願日 昭47.(1972) 10. 3

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑫ 日本分類

64J9 41

15 85J

(特許法第58条ただし書の規定による特許出版)

昭和 47 年 10 月 3 日

特許庁長官 三宅 幸 次 殿

1. 発明の名称 ポリリン酸の低濃製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

住所 熊本県熊本市東区5丁目21号2

氏名 高橋 重雄 (ほか1名)

4. 特許出願人

住所 東京都文京区小石川4丁目6番10号

名称 エーザイ株式会社

代表者 内 藤 昭 次

5. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 富田ビル

氏名 弁護士(6565) 高 本 文 生 (ほか1名)



明 細 書

発明の名称 ポリリン酸の低濃製造法

特許請求の範囲

1. 無水オルトリン酸(H_3PO_4)と五酸化リン(P_2O_5)とを約 8:1 の重量比(約 5:1 のモル比)にて 100℃ 以下の温度で攪拌の下で混合し、次にこの混合物を最高 100℃ までの温度に保持することにより、トリポリリン酸($H_9P_3O_{10}$)と、テトラポリリン酸($H_8P_4O_{13}$)と、ペンタポリリン酸($H_7P_5O_{16}$)との混合物を主要成分とするポリリン酸混合物の製造法。

2. 前項 1 の方法によつて製造したポリリン酸混合物に水の存在または不在の下で、鉄、銅、マンガン、コバルト、亜鉛、モリブデン、カリウム等の塩、酸化物または水酸化物から選択した任意 1 種または数種を作用させて、耕地の土壌改良剤として有効な水溶性ポリリン酸金属キレート化合物を製造する方法。

3. 前項 1 の方法によつて製造したポリリン酸混合物に鉄、銅、マンガン、亜鉛、モリブデン、カリウム等の塩、酸化物または水酸化物と尿素、アンモニウム塩等の窒素肥料とを混合することにより成る耕地の土壌改良剤兼肥料の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はポリリン酸混合物およびこれらの水溶性金属キレート化合物の新製造法に関する。

更に詳しくは本発明方法は無水オルトリン酸(H_3PO_4)と五酸化リン(P_2O_5)との反応により一般式



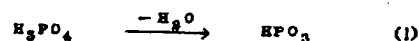
(この式で n は 2~5 の整数である) で表わされるポリリン酸すなわちトリポリリン酸($H_9P_3O_{10}$)、テトラポリリン酸($H_8P_4O_{13}$)、ペンタポリリン酸($H_7P_5O_{16}$)およびペンタポリリン酸($H_7P_5O_{16}$)の混合物が主要成分(全体の約 60~75%)で、残りが更に高級のポリリン酸の混合物から成り、メタリン酸を殆んど含有しない混合ポリリン酸の低濃

製法に關する。本發明はまたこうして得られた混合ポリリン酸を更に鉄、銅、マンガン、亜鉛、セリブデン、カリウム等の金属塩、水酸化物または酸化物の1種または数種と反応させて、地の土壌改良剤として有用な水溶性ポリリン酸キレート化合物を製造することを包含する。

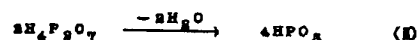
更に本發明は上記水溶性ポリリン酸キレート化合物と尿素、種々のアンモニウム塩等の肥効成分とから成る配合肥料の製法をも包含する。

本發明は上述のように反応生成物として金属錯塩を形成しにくいメタリン酸を殆んど生成しない混合ポリリン酸を製造することが主要な目的であり、そのために特定の反応条件として反応成分の混合および反応期間を通じて温度を約100℃以下に厳密に保持することが特徴である。このように反応温度を100℃以下に制限することにより、所望の上記ポリリン酸混合物の生成反応をガラスライニングまたはハーロー引またはステンレス鋼製の反応容器内でも何等侵蝕なしに容易に実施できる利点があり、しかも本發明で意圖しないメタリン酸の生成を抑止しうる効果がある。すなわちメ

タリン酸は公知のように反応温度が例えば200～500℃の温度で次式



および



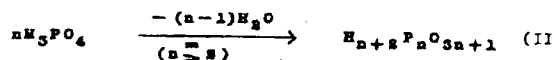
に従つてオルトリン酸 (HPO_4) から生成するけれども100℃以下では五酸化リン (P_2O_5) の存在においてこれらの反応は、たとえ反応時間が5～10時間のように長時間に及んでも短らないことが本發明によつて明らかとなつた。

また高級ポリリン酸も金属とのキレート化合物の生成は可能であつてもその生成物の水溶性が低級ポリリン酸の場合よりも低い欠点がある。かくて本發明によるときは上述のように無水オルトリン酸と五酸化リンとを約3:1の重量比（これはほぼ3:1のモル比に相当する）に選択し、反応温度を100℃以下とし反応生成物として比較的low級のポリリン酸混合物すなわちジポリリン酸ないしペンタポリリン酸の混合物を主要成分とする水溶性混合ポリリン酸が生成するのに充分な時

間例えば5～10時間操作の下で保持することにより所望しないメタリン酸の副生を殆んど完全に阻止し、同時に更に高級ポリリン酸の生成量を少なくしうることもできる。

さて、一般にオルトリン酸を単独に高い温度に加熱すれば、その加熱温度および加熱時間に応じて先に述べたメタリン酸の生成反応のほかは次の式で表わされる脱水反応によつて一般式

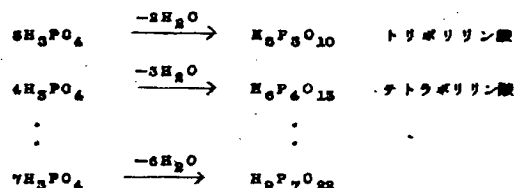
$(\text{H}_n + \text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ で表わされる種々のポリリン酸の混合物が得られる。



例えばオルトリン酸を200℃またはそれ以上の温度に長時間保持するとメタリン酸以外に次式に従いジポリリン酸すなわちジポリリン酸を生成する。



同時にまた次式で示されるようなトリポリリン酸その他の更に高級のポリリン酸が逐次脱水反応によつて生成する。



本發明方法では原料としてオルトリン酸と併用する五酸化リン (P_2O_5) が上述の反応式 (I) (II) および (II) に従つて逐次脱水反応を促進する脱水反応剤として作用し、それによつて遊離した水 (H_2O) はこの (P_2O_5) と結合して即座に (H_3PO_4) を生じこれが自らも上記と同様な逐次脱水反応を繰り返し、その結果、結合的な反応生成物として先に述べた主としてジポリリン酸からペンタポリリン酸までの各種低級ポリリン酸と、更に若干の高級ポリリン酸および未反応オルトリン酸とから成る混合物を生成するものと理解することができる。

従つて本發明方法ではこの反応の終点は反応生成物を例えばクロマトグラフ分析によつて未反応のオルトリン酸の含有量が可及的に少なく、しかも低級ポリリン酸すなわちジポリリン酸ないしベ

ンタポリリン酸の含量が全反応生成物のほぼ88~70% (残部は主として更に高級のポリリン酸の混合物) を占めるようなポリリン酸混合物間に一定の分布平衡が確保された時点とする。この時点は原料配合に存在しうるオルトリン酸の含有遊離水分と、これに対する五酸化リンの配合割合および反応温度によって支配される。本発明方法に従い先に述べたように無水のオルトリン酸と五酸化リンとの配合モル比がほぼ8:1 (重量比はほぼ2:1) の仕込み原料を100℃以下の温度に保持するときは上述のようなポリリン酸混合物の分布平衡は約6~8時間の反応時間によって達成されることが判明した。

本発明方法では上述のように反応温度の上限を約100℃と定めたことにより、反応容器が侵蝕されないことおよび外部からの加熱に生蒸気 (スチーム) を使用しうること、また反応生成物中の種々のポリリン酸の分布割合を比較的長い反応時間中に適宜に調整しうることなどの利点があり、しかもメタリン酸の生成を阻止することが可能である。尚本発明方法で原料として使用するオルトリ

ン酸が若干の水分を含有する場合 (特開 昭49-55591(3) 減圧) 加熱によつて脱水することができ、或はまたその水分含有量に当量の (P_2O_5) の計算量を添加して、これを (H_3PO_4) に変換することもできる。

上述のようにして生成した所望の組成を有するポリリン酸混合物に先に述べた金属化合物を作用させキレート化合物に致するには、反応器から取り出した反応生成物が流動性を保持する熱時にこれら所望の金属化合物を粉末として或は好ましくは水溶液として混和反応させる。この場合固化する反応生成物を粉碎し易くするため多量の尿素または硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等の粉末肥料中に該流動性の熱い反応生成物を攪拌の下で添加すれば耕地の土質改良剤と窒素肥料との配合肥料が一挙に得られる。

次に実施例によつて本発明を具体的に説明する。

例 1 (混合ポリリン酸の製造)

開酸ローロー引出したイカリ形攪拌器およびジャケット付のグラスライニングしたタンク (内容380 l) に無水オルトリン酸 842 Kg (約 8470 モル) を導入し、外側から生蒸気にて約 80℃ に加熱攪拌

して溶解し、これに粉末五酸化リン 120 Kg (約 840 モル) を徐々に投入する。その間 300 rpm の速度で攪拌して反応熱による温度の上昇を 100℃ 以上に達しないように必要に応じ外側ジャケットに冷水を通して温度の調整を行う。かくて内部の温度が 80℃ 以下に降下すれば内容物の粘度が増して攪拌が困難となるので、この点で外側ジャケットに生蒸気を通して温度を 95~100℃ に保持し、約 7 時間攪拌をつづけて重合反応を行わせる。

その後で内容物が充分流動性を保持する 90~100℃ の温度でこれを反応器から取り出す。これは放冷すると徐々に固化する。酸性溶液中 8℃ でアイソトープベークロマトグラフ (^{32}P) 分析の結果この生成物は次の組成 (重量%) を示した。

| | |
|---|----------|
| オルトリン酸 (H_3PO_4) | 7.10 (%) |
| ジポリリン酸 ($H_4P_2O_7$) (シポリリン酸) | 19.95 |
| トリポリリン酸 ($H_5P_3O_{10}$) | 19.11 |
| テトラポリリン酸 ($H_6P_4O_{13}$) | 18.90 |
| ペンタポリリン酸 ($H_7P_5O_{16}$) | 12.15 |
| 高級ポリリン酸混合物 ($H_{n+5}P_nO_{3n+1}$) ($n \geq 6$) | 25.81 |

この反応生成物は水に可溶性で、その収量は約 560 Kg であった。

例 2 (混合ポリリン酸の金属キレート化合物の製造)

原料金属塩混合物の溶液の調製

| | |
|------------------|----------|
| 硝酸第二鉄 | 18.6 Kg |
| 硝酸銅 | 5.0 Kg |
| 硝酸亜鉛 | 0.1 Kg |
| 硝酸マンガン | 48.8 Kg |
| 硫酸マグネシウム | 196.0 Kg |
| モリブデン酸 アンモニウム | 2.4 Kg |
| ほう酸 | 9.0 Kg |

上記原料に水を加えて合計 802 Kg とする。別に 1000 l のステンレスタンク (材質 SUS 27 ステンレス鋼) に水 435 Kg を導入し、これに苛性カリ 138 Kg を少量づつ添加してアルカリ性溶液を調製する。このアルカリ性溶液を攪拌 (100 r.p.m.) しながらか実施例 1 で得た混合ポリリン酸 138 Kg を 4 時間に亘つて少量づつ添加す。次に上記金属原料溶液 26.8 Kg を添加し、全体を水の補給によつ

て780 K_gとなす。もれた反応生成物は水に可溶
性であつて希釈しても沈殿を生じない。

6. 添付 願の目録

| | |
|---------|-----|
| 明 細 | 1 通 |
| 任 状 | 1 通 |
| 願 書 附 本 | 1 通 |

特 許 第 49-55591(4)

出 願 人 エ ー ザ イ 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 高 木 六 郎

代 理 人 弁 理 士 高 木 文 生

7. 前記以外の発明者及び代理人

発 明 者

住 所 熊本県玉名市矢野町 661

氏 名 高 木 文 生

代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号 宝堂ビル

氏 名 弁 理 士 (6228) 高 木 六 郎